

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-321824

(43)Date of publication of application : 22.11.1994

(51)Int.Cl.

C07C 31/28
C07C 29/68

(21)Application number : 06-040738

(71)Applicant : HOECHST AG

(22)Date of filing : 11.03.1994

(72)Inventor : HERRMANN WOLFGANG ANTON
HUBER NORBERT

(30)Priority

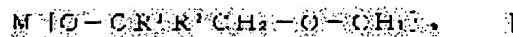
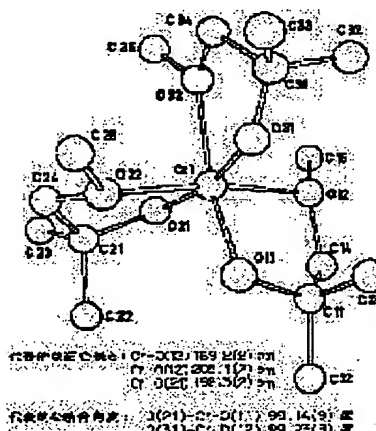
Priority number : 93 4307663 Priority date : 11.03.1993 Priority country : DE

(54) VOLATILE METAL ALKOXIDE OF BIFUNCTIONAL BETA-ETHER ALCOHOLS, ITS PREPARATION AND ITS USE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a new volatile metal alkoxide of bifunctional β -ether alcohols useful as a precursor for chemical vapor deposition from a gas phase of metal oxide.

CONSTITUTION: This is a volatile complex compound of formula I (R1 and R2 are each methyl or 1-9C completely fluorinated alkyl; M is metal or semimetal of group I, II or IV to XV in periodic table, or uranium or thorium; (n) is 1 to 4), e.g. tris[1-methoxy-2-methyl-2-propanolate]chromium (III). The volatile complex compound of formula I is obtained by reacting β -ether alcohols of formula II with a homoleptic metal amide of formula III (R3 is 1-4C alkyl) in an aprotic organic solvent. The compound of formula I is used as a molecular precursor for a gas-phase chemical vapor deposition of metal or metal oxide, e.g. a coating by very pure metal, particularly a molecular precursor for the catalytic metallized coating or the coating by oxide ceramics.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.06.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 05.10.1999

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-69641

(P2002-69641A)

(43)公開日 平成14年3月8日(2002.3.8)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 2 3 C 16/18		C 2 3 C 16/18	4 H 0 0 6
C 0 7 C 49/92		C 0 7 C 49/92	4 H 0 4 9
C 0 7 F 7/00		C 0 7 F 7/00	A 4 K 0 3 0
	7/28	7/28	Z
			F
審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 14 頁)			

(21)出願番号 特願2000-349622(P2000-349622)

(22)出願日 平成12年11月16日(2000. 11. 16)

(31)優先権主張番号 特願2000-175880(P2000-175880)

(32)優先日 平成12年6月12日(2000. 6. 12)

(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000000387

旭電化工業株式会社

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号

(72)発明者 小野沢 和久

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電
化工業株式会社内

(72)発明者 山田 直樹

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電
化工業株式会社内

(74)代理人 100076532

弁理士 羽島 修

最終頁に続く

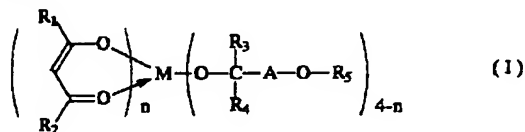
(54)【発明の名称】 化学気相成長用原料及びこれを用いた薄膜の製造方法

(57)【要約】

【課題】 CVD法による薄膜の製造に適した4族元素であるチタニウム、ジルコニウム及びハフニウム原料及びこれを用いた薄膜の製造方法を提供する。

【解決手段】 下記一般式(1)で表される金属化合物を含有する化学気相成長用原料。

【化1】

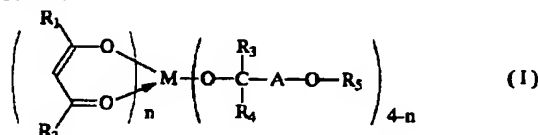


(式中、Mはチタニウム、ジルコニウム又はハフニウム原子を表し、R₁、R₂及びR₃は各々独立に炭素数1～8の鎖中に1～2個酸素原子を含んでもよいアルキル基を表し、R₄及びR₅は各々独立に水素原子、炭素数1～4のアルキル基を表し、Aは炭素数1～4のアルキレン基を表し、nはMがチタニウム原子の場合、0、1又は3を表し、Mがジルコニウム又はハフニウムの場合、0、1、2又は3を表す)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表される金属化合物を含有してなる化学気相成長用原料。

【化1】



(式中、Mはチタニウム、ジルコニウム又はハフニウム原子を表し、 R_1 、 R_2 及び R_3 は各々独立に炭素数1～8の鎖中に1～2個酸素原子を含んでもよいアルキル基を表し、 R_4 及び R_5 は各々独立に水素原子、炭素数1～4のアルキル基を表し、Aは炭素数1～4のアルキレン基を表し、nはMがチタニウム原子の場合、0、1又は3を表し、Mがジルコニウム又はハフニウムの場合、0、1、2又は3を表す)

【請求項2】 上記一般式(1)において、 R_1 及び R_2 が、炭素数1～8のアルキル基である請求項1に記載の化学気相成長用原料。

【請求項3】 上記一般式(1)において、 R_3 、 R_4 の少なくとも1つが、炭素数1～4のアルキル基である請求項1又は2に記載の化学気相成長用原料。

【請求項4】 上記一般式(1)において、 R_3 、 R_4 及び R_5 が、メチル基である請求項1～3のいずれかに記載の化学気相成長用原料。

【請求項5】 上記一般式(1)において、nが0である請求項1、3又は4に記載の化学気相成長用原料。

【請求項6】 上記一般式(1)において、Mがジルコニウムであり、nが1、2、又は3である請求項1～4のいずれかに記載の化学気相成長用原料。

【請求項7】 請求項1～6のいずれかに記載の化学気相成長用原料を用いた化学気相成長法による薄膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特定の分子構造を有する金属化合物を含有してなる化学気相成長(CVD)法用原料及びこれを用いた薄膜の製造方法に関し、詳しくは、特定の分子構造を有する配位子化合物を用いた4族元素(チタニウム、ジルコニウム又はハフニウム)化合物を含有してなる化学気相成長(CVD)用原料及びこれを用いた薄膜の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】4族元素であるチタニウム、ジルコニウム、ハフニウムを含む薄膜は、特異な電気特性を有するので、半導体、電子部品、光学材料等に应用が期待されており、特にゲート絶縁膜、高誘電体膜、強誘電体膜等として应用が検討されている。

【0003】これら薄膜の製造法としては、スパッタリング法、イオンプレーティング法、塗布熱分解法やゾルゲル法等のMOD法が挙げられるが、組成制御性、段差被覆性に優れること、半導体製造プロセスとの整合性から化学気相成長(以下、CVDと記載することもある)法が最適な薄膜製造プロセスとして検討されている。

【0004】上記のCVD法における原料としては、所望の薄膜を構成する金属元素を気相状態で安定に輸送することができる化合物、即ち、揮発性が大きく、安定して揮発させることのできる金属化合物が求められており、一般にアルキル化合物、メトキシド、エトキシド、プロポキシド、イソプロポキシド、ブトキシド、第三ブトキシド、ペントキシド、第三ペントキシド等の低分子アルコールとのアルコキシド化合物或いはβ-ジケトン化合物との錯体等が使用されている。

【0005】例えば、チタニウム、ジルコニウムについては、特開平9-301798号公報、特開平11-92937号公報には、低分子アルコールのアルコキシド又はテトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ジオナト)錯体を用いたチタン酸ジルコン酸鉛系薄膜のCVDによる薄膜製造が報告されている。また、ハフニウムについては、特公平6-60406号公報に、テトラプロポキシドを用いたハフニウム酸化膜の製造が報告されている。しかし、これらの薄膜製造に用いられる化合物は、必ずしも十分な特性を有しているものではなかった。例えば、低分子アルコールとのテトラアルコキシドは、揮発性については満足できるものの、化学的に不安定なので、特にP(L)ZT等の複合薄膜を製造する場合には、他の原料との反応等により、安定した組成の薄膜が得られない問題点を有している。また、テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ジオナト)ジルコニウムに代表されるテトラキス(β-ジケトナト)錯体は、化学的な安定性については満足できるものの、融点の高い固体であるため揮発性に劣るので、金属源の供給性に問題を有している。

【0006】上記問題に対し、CVD用原料である金属化合物に、β-ジケトン化合物及びアルコール化合物を配位子化合物として用いる方法が報告されている。例えば、特開平10-114781号公報には、β-ジケトン化合物とグリコールを用いた金属化合物が、特開平11-199591号公報には、2, 2, 6, 6-テトラメチルヘプタン-3, 5-ジオンと各種アルコールを用いたビス(2, 2, 6, 6-テトラメチルヘプタン-3, 5-ジオナト)チタニアルコキシ化合物が報告されている。しかし、これらの化合物は、未だ満足できるものはなかった。

【0007】従って、本発明の目的は、CVD法による薄膜の製造に適した4族元素であるチタニウム、ジルコニウム及びハフニウム原料及びこれを用いた薄膜の製造

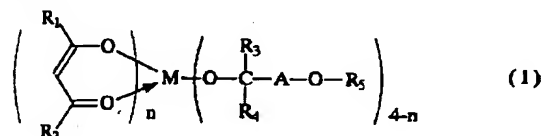
方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、検討を重ねた結果、特定の分子構造を有する配位子化合物を用いた化合物が、充分な揮発性及び充分な化学的安定性を有しており、CVD法による薄膜製造用原料として優れていることを知見し、本発明に到達した。

【0009】本発明は、上記知見に基づいてなされたものであり、下記一般式(1)で表される金属化合物を含有してなる化学気相成長用原料及びこれを用いた薄膜の製造方法に関する。

【化2】



(式中、Mはチタニウム、ジルコニウム又はハフニウム原子を表し、 R_1 、 R_2 及び R_3 は各々独立に炭素数1～8の鎖中に1～2個酸素原子を含んでもよいアルキル基を表し、 R_4 及び R_5 は各々独立に水素原子、炭素数1～4のアルキル基を表し、Aは炭素数1～4のアルキレン基を表し、nはMがチタニウム原子の場合、0、1又は3を表し、Mがジルコニウム又はハフニウムの場合、0、1、2又は3を表す。)

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

【0011】上記一般式(1)で表される金属化合物において、炭素数1～8の鎖中に1～2個酸素原子を含んでもよいアルキル基である R_1 、 R_2 又は R_3 としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチル、イソブチル、アミル、イソアミル、第三アミル、ヘキシル、シクロヘキシル、ヘプチル、イソヘプチル、第三ヘプチル、1-エチルペンチル、n-オクチル、イソオクチル、第三オクチル、2-エチルヘキシル、メトキシメチル、1-メトキシエチル、1-メトキシ-1-メチルエチル、2-メトキシエチル、2-メトキシ-1-メチルエチル、2-

メトキシ-1, 1-ジメチルエチル、(2-メトキシエトキシ)メチル、1-(2-メトキシエトキシ)エチル、1-(2-メトキシエトキシ)-1-メチルエチル、2-(2-メトキシエトキシ)エチル、2-(2-メトキシエトキシ)-1-メチルエチル、2-(2-メトキシエトキシ)-1, 1-ジメチルエチル等が挙げられる。 R_1 及び R_2 は、配位子化合物である β -ジケトン化合物由来の基である。該 β -ジケトン化合物は、酸素原子を含まないものが、コストが小さく入手が容易であることから、 R_1 又は R_2 については、炭素数1～8のアルキル基が好ましい。

【0012】また、炭素数1～4のアルキル基である R_3 又は R_4 としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチル、イソブチル等が挙げられ、Aで表される炭素数1～4のアルキレン基としては、例えば、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4-$ 、 $-\text{C}_3\text{H}_6-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}_4\text{H}_8-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}_2\text{H}_4-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}_4\text{H}_8-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 等が挙げられる。これらの基は、配位子化合物であるエーテルアルコール化合物由来の基である。該エーテルアルコール化合物は、ヒドロキシル基に隣接する α 位炭素に分岐を有するものが、得られる金属化合物の化学的な安定性が大きくなるので、 R_3 又は R_4 のどちらか一方がアルキル基であることが好ましく、両方がアルキル基であることがより好ましい。

【0013】本発明に係る上記一般式(1)で表される金属化合物において、nが0のものは、揮発特性に優れており、酸化チタン、酸化ジルコン、酸化ハフニウム、窒化チタン、窒化ジルコン、窒化ハフニウム等の一成分系のCVD法の場合に好ましい。

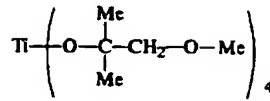
【0014】上記のnが0の金属化合物について、好ましい例としては下記に示す金属化合物が挙げられる。尚、下記式以降、Meはメチル基、Etはエチル基、i-Prはイソプロピル基、Buはブチル基、i-Buはイソブチル基、t-Buは第三ブチル基、1-EPは1-エチルペンチル基を表す。

【0015】

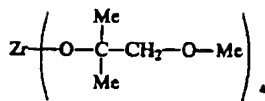
【化3】

5

化合物No. 1

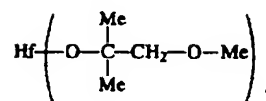


化合物No. 2

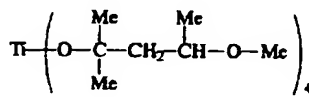


6

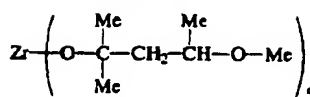
化合物No. 3



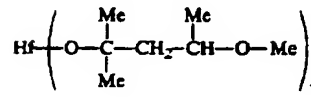
化合物No. 4



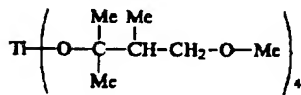
化合物No. 5



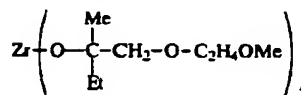
化合物No. 6



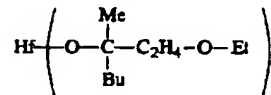
化合物No. 7



化合物No. 8



化合物No. 9



【0016】また、本発明に係る上記一般式(I)で表される金属化合物において、Mがジルコニウム原子であり、nが1、2又は3のものは、化学的な安定性に優れており、チタン酸ジルコン酸鉛(PZT)、ランタン添加チタン酸ジルコン酸鉛(PLZT)等の多成分系のCVDの場合に好ましく、nが2であるものが、製造時に

効率よく得られるのでより好ましい。

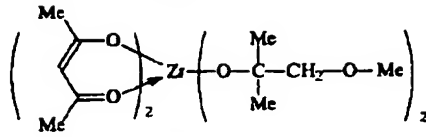
20 【0017】上記のより好ましい化合物である、Mがジルコニウム原子であり、nが2の金属化合物としては下記に示す金属化合物が挙げられる。

【0018】

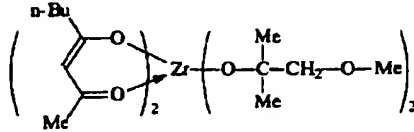
【化4】

7

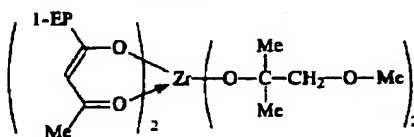
化合物No. 10



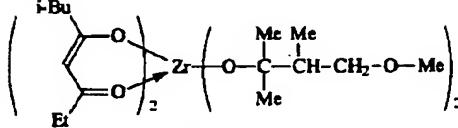
化合物No. 12



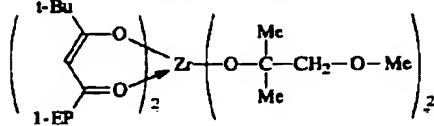
化合物No. 14



化合物No. 16

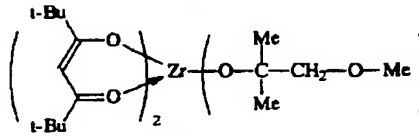


化合物No. 18

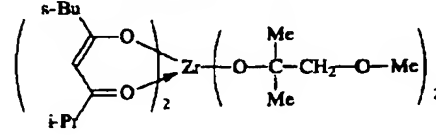


8

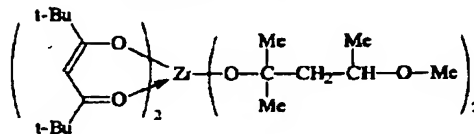
化合物No. 11



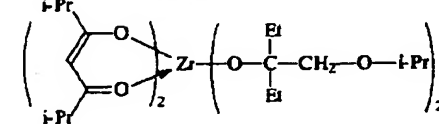
化合物No. 13



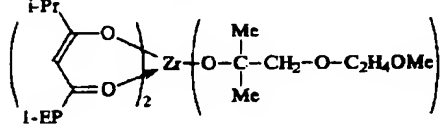
化合物No. 15



化合物No. 17



化合物No. 19



【0019】本発明に係る上記の金属化合物において、その製造方法は、特に制限を受けることなく、周知一般の方法を用いることができる。例えば、四塩化物（四塩化チタン、四塩化ジルコニウム、四塩化ハフニウム）と、配位子化合物（エーテルアルコール化合物、β-ジケトン化合物）とをナトリウム、アンモニア等の塩基の存在下で反応させて製造してもよく、テトラメトキシド、テトラエトキシド、テトライソプロポキシド、テトラブトキシド等の低分子アルコールのアルコキシドと該当する配位子化合物との交換反応により製造してもよい。

【0020】交換反応による製造方法としては、例えば、低分子アルコールのアルコキシドと該当する配位子化合物との交換反応を一括で行う方法、低分子アルコールのアルコキシドとエーテルアルコール化合物との交換を行い、更に得られたエーテルアルコキシドとβ-ジケトン化合物との交換反応を行う方法、低分子アルコールのアルコキシドとβ-ジケトン化合物との交換反応を行い、その後で残ったアルコキシ基とエーテルアルコール化合物との交換反応を行う方法等が挙げられる。

【0021】本発明の化学気相成長（CVD）用原料とは、上記の金属化合物を含有してなるものであり、その

形態は、使用されるCVD法により適宜選択されるものである。例えば、MOCVD法の場合は、上記の金属化合物そのものがCVD用原料となり、溶液CVD法の場合は、上記の金属化合物を有機溶剤に溶かした金属化合物溶液がCVD用原料となる。また、P(L)ZT等の多成分系薄膜を製造する多成分系のCVD法においては、CVD用原料を各成分独立で気化、供給する方法（以下、シングルソース法と記載することもある）と、多成分原料を予め所望の組成で混合した混合原料を気化、供給する方法（以下、カクテルソース法と記載することもある）がある。カクテルソース法の場合、本発明に係る金属化合物と他の成分の金属供給源化合物との混合物或いは混合溶液がCVD用原料である。

【0022】上記の溶液CVD法の原料に使用する有機溶剤としては、特に制限を受けることなく周知一般の有機溶剤を用いることができる。該有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、2-プロパノール、n-ブタノール等のアルコール類；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸メトキシエチル等の酢酸エステル類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル等の

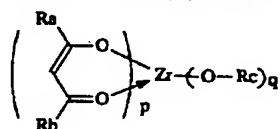
30

40

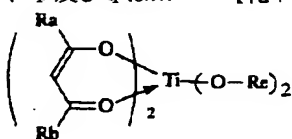
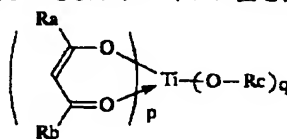
50

エーテルアルコール類；テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジブチルエーテル等のエーテル類；メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、エチルブチルケトン、ジブチルケトン、ジイソブチルケトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン等のケトン類；ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、トルエン、キシレン等の炭化水素類が挙げられ、溶質の溶解性、使用温度と沸点、引火点の関係等によって適宜選択される。

【0023】本発明のCVD原料を用いて多成分系である複合酸化物薄膜を製造する場合に使用される金属元素を供給する金属源化合物については、特に制限されること*



<ジルコニウム源化合物> (式中、R_a、及びR_bは各々独立に上記の鉛源化合物のR_aと同様の基を表し、R_cは炭素数1～8のアルキル基を表し、R_dは炭素数2～18の分岐してもよいアルキレン基を表し、p及びqは※



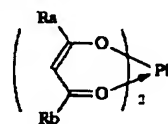
<チタニウム源化合物> (式中、R_a、R_b及びR_cは各々独立に上記の鉛源化合物のR_aと同様の基を表し、R_dはそれぞれ上記のチタニウム源化合物のR_a、R_bと同様の基を表し、p、q、r及びxは上記のチタニウム源化合物と同様の整数を表す)

【0027】上記の鉛、ジルコニウム又はチタニウム源化合物の一般式において、R_a、R_b及びR_cで表されるハロゲン原子で置換されてもよく、鎖中に酸素原子を含んでもよい炭素数1～20のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチル、イソブチル、アミル、イソアミル、第三アミル、ヘキシル、1-エチルペンチル、シクロヘキシル、1-メチルシクロヘキシル、ヘプチル、イソヘプチル、第三ヘプチル、n-オクチル、イソオクチル、第三オクチル、2-エチルヘキシル、トリフルオロメチル、パーフルオロヘキシル、2-メトキシエチル、2-エトキシエチル、2-ブトキシエチル、2-(2-メトキシエトキシ)エチル、1-メトキシ-1, 1-ジメチルメチル、2-メトキシ-1, 1-ジメチルエチル、2-エトキシ-1, 1-ジメチルエチル、2-イソプロポキシ-1, 1-ジメチルエチル、2-ブトキシ-

*となく周知一般の化合物を使用することができる。例えば、PZT薄膜を製造する場合に使用される化合物としては、下記一般式で表される化合物等が挙げられる。

【0024】

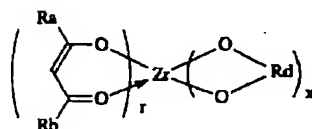
【化5】<鉛源化合物>



10 <鉛源化合物> (式中、R_a、及びR_bは各々独立にハロゲン原子で置換されてもよく、鎖中に酸素原子を含んでもよい炭素数1～20のアルキル基を表す)

【0025】

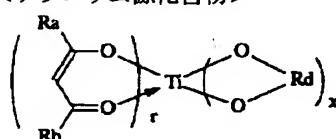
【化6】<ジルコニウム源化合物>



※ p+qが4である0～4の整数を表し、xは1であり、rは2を表す)

【0026】

【化7】<チタニウム源化合物>



30 1, 1-ジメチルエチル、2-(2-メトキシエトキシ)-1, 1-ジメチルエチル、上記の本発明に係る金属化合物の配位に用いられるエーテルアルコールからヒドロキシル基を除いた基等が挙げられる。また、R_cで表される炭素数1～8のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチル、イソブチル、アミル、イソアミル、第三アミル、ヘキシル、1-エチルペンチル、シクロヘキシル、1-メチルシクロヘキシル、ヘプチル、イソヘプチル、第三ヘプチル、n-オクチル、イソオクチル、第三オクチルが挙げられる。また、R_dで表される炭素数2～18の分岐してもよいアルキレン基とは、グリコールにより与えられる基であり、該グリコールとしては、例えば、1, 2-エタングリコール、1, 2-プロパングリコール、1, 3-プロパングリコール、1, 3-ブタングリコール、2, 4-ヘキサングリコール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパングリコール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパングリコール、2-エチル-2-ブチル-1, 3-プロパングリコール、2, 4-ペンタングリコール、2-メチル-1, 3-プロパングリコール、1-メチル-2, 4-

ーペンタンジオール等が挙げられ、特に金属元素との六員環を形成するジオール及びそのアルキル基置換体から与えられる基が金属化合物の安定性が大きいので好ましい。

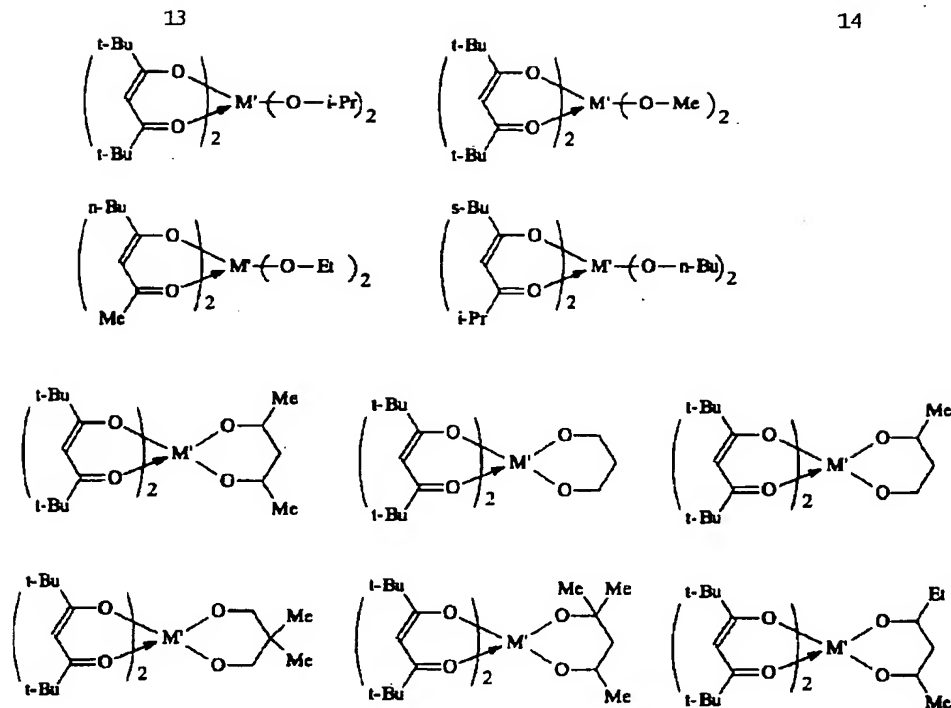
【0028】上記の金属源化合物において、鉛源化合物の具体例としては、ビス(アセチルアセトナト)鉛、ビス(ヘキサノ-2, 4-ジオナト)鉛、ビス(5-メチルヘキサノ-2, 4-ジオナト)鉛、ビス(ヘプタン-2, 4-ジオナト)鉛、ビス(2-メチルヘプタン-3, 5-ジオナト)鉛、ビス(5-メチルヘプタン-2, 4-ジオナト)鉛、ビス(6-メチルヘプタン-2, 4-ジオナト)鉛、ビス(2, 2-ジメチルヘプタン-3, 5-ジオナト)鉛、ビス(2, 2, 6-トリメチルヘプタン-3, 5-ジオナト)鉛、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチルヘプタン-3, 5-ジオナト)鉛、ビス(オクタン-2, 4-ジオナト)鉛、ビス(2, 2, 6-トリメチルオクタン-3, 5-ジオナト)鉛、ビス(2, 6-ジメチルオクタン-3, 5-ジオナト)鉛、ビス(2-メチル-6-エチルデカン-3, 5-ジオナト)鉛、ビス(2, 2-ジメチル-6-エチルデカン-3, 5-ジオナト)鉛等のアルキル置換β-ジケトネート類、ビス(1, 1, 1-トリフルオロペンタン-2, 4-ジオナト)鉛、ビス(1, 1, 1-トリフルオロ-5, 5-ジメチルヘキサノ-2, 4-ジオナト)鉛、ビス(1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロペンタン-2, 4-ジオナト)鉛、ビス(1, 3-ジパーフルオロヘキシルプロパン-1, 3-ジオナト)鉛等のフッ素置換アルキルβ-ジケトネート類、ビス(1, 1, 5, 5-テトラメチル-1-メトキシヘキサノ-2, 4-ジオナト)鉛、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-メトキシヘプタン-3, 5-ジオナト)鉛、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-(2-メトキシエトキシ)ヘプタン-3, 5-ジオナト)鉛等のエーテル置換β-ジケトネート類が挙げられる。これらの中でもアルキル置換β-ジケトネート類がコストが安価なので好ましい。

【0029】また、上記の金属源化合物において、ジルコニウム又はチタニウム源化合物の具体例としては、テ

トラメトキシド、テトラエトキシド、テトライソプロポキシド、テトラブトキシド、テトラベントキシド等のテトラアルコキシド類；テトラキス(アセチルアセトナト)錯体、テトラキス(ヘキサノ-2, 4-ジオナト)錯体、テトラキス(5-メチルヘキサノ-2, 4-ジオナト)錯体、テトラキス(ヘプタン-2, 4-ジオナト)錯体、テトラキス(2-メチルヘプタン-3, 5-ジオナト)錯体、テトラキス(5-メチルヘプタン-2, 4-ジオナト)錯体、テトラキス(6-メチルヘプタン-2, 4-ジオナト)錯体、テトラキス(2, 2-ジメチルヘプタン-3, 5-ジオナト)錯体、テトラキス(2, 2, 6-トリメチルヘプタン-3, 5-ジオナト)錯体、テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチルヘプタン-3, 5-ジオナト)錯体、テトラキス(オクタン-2, 4-ジオナト)錯体、テトラキス(2, 2, 6-トリメチルオクタン-3, 5-ジオナト)錯体、テトラキス(2, 6-ジメチルオクタン-3, 5-ジオナト)錯体、テトラキス(2-メチル-6-エチルデカン-3, 5-ジオナト)錯体、テトラキス(2, 2-ジメチル-6-エチルデカン-3, 5-ジオナト)錯体等のアルキル置換β-ジケトネート類、テトラキス(1, 1, 1-トリフルオロペンタン-2, 4-ジオナト)錯体、テトラキス(1, 1, 1-トリフルオロ-5, 5-ジメチルヘキサノ-2, 4-ジオナト)錯体、テトラキス(1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロペンタン-2, 4-ジオナト)錯体、テトラキス(1, 3-ジパーフルオロヘキシルプロパン-1, 3-ジオナト)錯体等のフッ素置換アルキルβ-ジケトネート類、テトラキス(1, 1, 5, 5-テトラメチル-1-メトキシヘキサノ-2, 4-ジオナト)錯体、テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-メトキシヘプタン-3, 5-ジオナト)錯体、テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-(2-メトキシエトキシ)ヘプタン-3, 5-ジオナト)錯体等のエーテル置換β-ジケトネート類、下記式で表される化合物等が挙げられる。

【0030】

【化8】

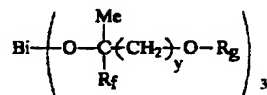


(式中、M' はジルコニウム又はチタニウム原子を表す)

【0031】また、例えば、チタン酸ビスマス薄膜を製造する場合に使用されるビスマス源化合物としては、トリフェニルビスマス、トリ(オ-メチルフェニル)ビスマス等のトリアリールビスマス系化合物、トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチルヘプタン-3, 5-ジオナト)ビスマス等のβ-ジケトン系錯体、トリス(シクロペンタジエニル)ビスマス、トリス(メチルシクロペンタジエニル)ビスマス等のシクロペンタジエニル系錯体、トリ第三ブチルビスマス、トリ第三ペンチルビスマス、トリエチルビスマス等の低分子アルコールとのアルコキシド、下記式で表されるエーテルアルコールとのアルコキシド化合物等が挙げられる。

【0032】

【化9】



(式中、R_f は水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を表し、R_g は炭素数1～3のアルキル基を表し、y は1～3の整数を表す)

【0033】上記式において、R_f 及びR_g で表される炭素数1～3のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピルが挙げられる。

【0034】上記のビスマス源化合物の中では、エーテルアルコールとのアルコキシド化合物が、化学的な安定性が大きいので好ましく、R_f 及びR_g がメチル基であ

り、yが1であるものが低コストで揮発性が大きいのでより好ましい。

【0035】また、CVD法では、CVD用原料に安定性を付与するため求核性試薬が用いられることがある。本発明の場合、特に安定性に優れるので必ずしも必要ではないが、下記のような安定化剤を使用してもよい。該安定化剤としては、グライム、ジグライム、トリグライム、テトラグライム等のエチレングリコールエーテル類、18-クラウン-6、ジシクロヘキシル-18-クラウン-6、24-クラウン-8、ジシクロヘキシル-24-クラウン-8、ジベンゾ-24-クラウン-8等のクラウンエーテル類、エチレンジアミン、N, N'-テトラメチルエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、1, 1, 4, 7, 7-ペンタメチルジエチレントリアミン、1, 1, 4, 7, 10, 10-ヘキサメチルトリエチレントトラミン等のポリアミン類、サイクラム、サイクレン等の環状ポリアミン類、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸-2-メトキシエチル等のβ-ケトエステル類又はβ-ジケトン類が挙げられ、これら安定剤の使用量は、金属化合物1モルに対して0.1～10モルの範囲で使用され、好ましくは1～4モルで使用される。

【0036】本発明の薄膜の製造方法とは、本発明のCVD用原料から選ばれる少なくとも一つの原料を用いることが特徴であり、その際の原料の気化方法、供給方法、輸送方法や成膜方法等の製造条件については、特に制限を受けず公知の方法を用いることができる。

【0037】例えば、気化、供給方法としては、上記に

30

40

50

記載のMOCVD法、溶液CVD法、シングルソース法、カクテルソース法等が挙げられ、成膜法としては、熱CVD、プラズマCVD、光CVD等の方法を挙げることができる。

【0038】上記の熱CVDの場合は、先ず、気化された原料と必要に応じて用いられる反応性ガスを基板上に導入し、次いで、原料を基板上で分解及び／又は反応させて薄膜を基板上に成長させるものである。気化させる工程では原料の分解を防止するために13330Pa以下、特に8000Pa以下の減圧下で、分解温度以下で10気化させることが好ましい。また、基板は予め原料の分解温度以上、好ましくは300℃以上、より好ましくは400℃以上に加熱しておくことが好ましい。また、得られた薄膜には必要に応じてアニール処理を行ってもよい。

【0039】上記の必要に応じて用いられる反応性ガスとしては、例えば、酸化物薄膜を製造する場合の酸素、二酸化窒素等の酸化性ガスが挙げられ、窒化物薄膜を製造する場合のアンモニアガス等の窒化性ガスが挙げられ、金属薄膜を製造する場合の水素ガス等の還元性ガスが挙げられる。20

【0040】本発明の上記CVD原料及び／又はこれを用いたCVD法による薄膜の製造法により得られる薄膜としては、金属薄膜としては、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウムが挙げられ、酸化物薄膜としては、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウムが挙げられ、窒化物薄膜としては、窒化チタン、窒化ジルコニウム、窒化ハフニウムが挙げられ、多成分系の複合酸化物薄膜としては、チタン酸鉛、ジルコン酸鉛、チタン酸ジルコン酸鉛、ランタン添加チタン酸ジルコン酸鉛、チタン酸ビスマス、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム、チタン酸バリウムストロンチウム等が挙げられる。また、これらの用途としては、導電膜、絶縁膜、半導体膜、バリア膜、ゲート絶縁膜、高誘電体膜、強誘電体膜、バッファ膜等が挙げられる。

【0041】

【実施例】以下、合成例、評価例及び実施例をもって本発明を更に詳細に説明する。しかしながら、本発明は以下の製造例、評価例及び実施例によって何ら制限を受けるものではない。

【0042】〔合成例1〕

（化合物No. 1の合成）アルゴン置換した500ml反応用フラスコにテトライソプロポキシチタン13.6g、乾燥ベンゼン150ml、2-メトキシ-1, 1-ジメチルエタノールを50.0gを仕込み、100℃で2-プロパノールをベンゼンと共沸させ留去した。溶媒を留去して得た残渣を、90～140Pa、塔頂温度102～124℃で蒸留して無色透明液体を14.8g（収率67.0%）得た。

【0043】¹H-NMR、ICPによるTi含有量を

測定し、得られた液体は、目的物である化合物No. 1であることを確認した。結果を以下に示す。

（化学シフト（ppm）；ピーク；プロトン数）

（1.35；s；24）（3.38；s；8）（3.40；12）

Ti含有量10.4%（calc. 10.40%）

【0044】〔合成例2〕

（化合物No. 2の合成）アルゴン置換した500ml反応用フラスコにテトライソプロポキシジルコニウム37.5g、乾燥ベンゼン150ml、2-メトキシ-1, 1-ジメチルエタノールを50.0gを仕込み、100℃で2-プロパノールをベンゼンと共沸させ留去した。溶媒を留去して得た残渣を、26Pa、塔頂温度117～119℃で蒸留して無色透明液体を36.9g（収率64.0%）得た。

【0045】¹H-NMR、ICPによるZr含有量を測定し、得られた液体は、目的物である化合物No. 2であることを確認した。結果を以下に示す。

（化学シフト（ppm）；ピーク；プロトン数）

（1.37；s；24）（3.37；s；8）（3.39；12）

Zr含有量18.1%（calc. 18.11%）

【0046】〔合成例3〕

（化合物No. 3の合成）アルゴン置換した500ml反応用フラスコにテトライソプロポキシハフニウム39.8g、2-プロパノール8.0g、乾燥ベンゼン250ml、2-メトキシ-1, 1-ジメチルエタノールを100gを仕込み、4時間還流させた後、100℃～110℃で2-プロパノールをベンゼンと共沸させ留去した。溶媒を留去して得た残渣を、66～80Pa、塔頂温度130～135℃で蒸留して無色透明液体を26.1g（収率46.0%）得た。

【0047】¹H-NMR、ICPによるHf含有量を測定し、得られた液体は、目的物である化合物No. 3であることを確認した。結果を以下に示す。

（化学シフト（ppm）；ピーク；プロトン数）

（1.39；s；24）（3.31；s；8）（3.35；12）

Hf含有量30.2%（calc. 30.20%）

40 【0048】〔合成例4〕

（化合物No. 11の合成）アルゴン置換した500ml反応用フラスコにテトライソプロポキシジルコニウム37.5g、乾燥キシレン150ml、2, 2, 6, 6-テトラメチルヘプタン-3, 5-ジオン42.2gを仕込み、60℃で2時間攪拌し、さらに100℃で生成した2-プロパノールを留去した。これに2-メトキシ-1, 1-ジメチルエタノールを23.9g加え、120℃で5時間反応させた。溶媒を留去して得た残渣を、乾燥N-ヘキサンで再結晶精製した後、150℃、真空ポンプによる減圧下で昇華精製を行い白色結晶を42.

3g (収率55.8%) 得た。

【0049】 ^{13}C -NMR、ICPによるZr含有量を測定し、得られた結晶は、目的物である化合物No. 11であることを確認した。結果を以下に示す。

(化学シフト(ppm); 基種)

(28.3; CH_3) (28.6; CH_3) (40.9; C)

(59.2; CH_3) (77.6; C) (83.4; CH_3)

(92.8; CH) (200.4; C)

Zr含有量13.8% (calc. 13.78%)

【0050】[合成例5]

(化合物No. 15の合成) 上記の合成例4と同様の手順により、3-メトキシ-1, 1, 3-トリメチルプロパノールを用いて白色結晶である化合物No. 15を収率51.2%で得た。

【0051】 ^{13}C -NMR、ICPによるZr含有量を測定し、得られた結晶は、目的物である化合物No. 15であることを確認した。結果を以下に示す。

(化学シフト(ppm); 基種)

(28.3; CH_3) (28.7; CH_3) (29.

* 5; CH_3)

(40.8; C) (59.4; CH_3) (77.6; C) (83.6; CH_3)

(91.9; CH) (92.6; CH) (200.3; C)

Zr含有量12.7% (calc. 12.67%)

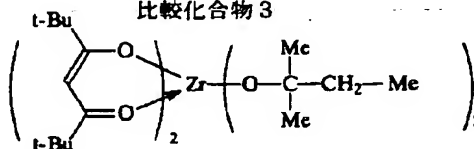
【0052】[評価例1]

(混合安定性評価) 化合物No. 11、No. 14、No. 15、比較化合物1 (テトラ第三ブトキシジルコニウム)、比較化合物2 (テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチルヘプタン-3, 5-ジオナト)ジルコニウム)、比較化合物3 (下記式)、比較化合物4 (下記式) について、他の金属供給源化合物であるビス(2, 2, 6, 6-テトラメチルヘプタン-3, 5-ジオナト)鉛及び下記式で表されるチタニウム化合物との混合時の安定性を評価した。評価法は、下記の手順により混合した組成物について、1333Pa、30℃~250℃(10℃/分)での示差熱分析により行った。結果を表1に示す。

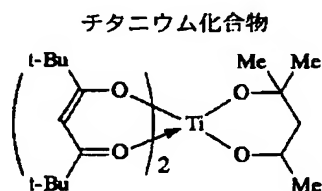
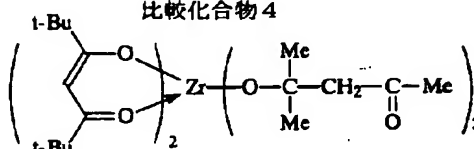
20 【0053】

【化10】

比較化合物3



比較化合物4



【0054】(混合手順) グローブボックス内で、同量の化合物No. 11、No. 14、No. 15、比較化合物1~4と他の金属供給源化合物を水分量0.5 ppm以下の乾燥ヘキサンに溶解させた後、減圧下でヘキ※

※サンを除去して評価用組成物を得た。

【0055】

【表1】

ジルコニウム化合物	化合物No. 11	化合物No. 14	化合物No. 15	比較化合物1	比較化合物2	比較化合物3	比較化合物4
250℃残渣(%)	0.5	0.6	0.6	10.2	0.6	6.2	7.2

【0056】ここで使用した各成分の単独での250℃残渣は0%である。上記の表1の組成物の残渣は、成分同士の反応により生成した不揮発性物質や、各成分及び/又は不揮発性物質の熱分解物と考えられる。この値が小さいものほど、混合安定性が良好であり、製造される薄膜に対して安定した組成を与えるものである。上記の結果より本発明のCVD用原料が混合安定性に優れることが確認できる。

【0057】[評価例2]

(揮発性評価) 化合物No. 11と比較化合物2についての揮発性の評価を、乾燥アルゴン流量100ml/分、30℃~600℃(10℃/分)での示差熱分析(A)と1333Pa、30℃~600℃(10℃/分)での示差熱分析(B)により行った。結果を表2に示す。

【0058】

【表2】

化合物	分析法 (A)	分析法 (B)
化合物No. 11	50%減量温度: 254℃	50%減量温度: 182℃
比較化合物2	50%減量温度: 312℃	50%減量温度: 221℃

【0059】上記の結果より、化合物No. 11は、比較化合物2に比較して揮発温度が低く揮発性に優れることが確認できた。

【0060】【実施例1】

(酸化チタン薄膜の製造) 図1に示すCVD装置を用いて、シリコンウエハ上に以下の条件、化合物No. 1を用いて酸化チタンの薄膜を製造した。製造した薄膜については、X線回折を用いて酸化チタンのピークの有無を確認した。また、膜厚については、製造した薄膜の一部を5%フッ酸水溶液で剥離して、段差を触針式段差計で測定した。

【0061】(条件)

原料温度: 100℃、キャリアガス流量: 200ml/分、酸素ガス流量: 50sccm、反応圧力: 1000Pa、反応時間: 5分、基板温度: 400℃

(結果)

膜厚: 100nm、X線回折: 酸化チタン

【0062】【実施例2】

(酸化ジルコニウム薄膜の製造) 図1に示すCVD装置を用いて、シリコンウエハ上に以下の条件、化合物No. 2を用いて酸化ジルコニウムの薄膜を製造した。製造した薄膜については、X線回折を用いて酸化ジルコニウムのピークの有無を確認した。また、膜厚については、製造した薄膜の一部を5%フッ酸水溶液で剥離して、段差を触針式段差計で測定した。

【0063】(条件)

原料温度: 120℃、キャリアガス流量: 200ml/分、酸素ガス流量: 50sccm、反応圧力: 1000Pa、反応時間: 5分、基板温度: 400℃

(結果)

膜厚: 120nm、X線回折: 酸化ジルコニウム

【0064】【実施例3】

(酸化ハフニウム薄膜の製造) 図1に示すCVD装置を用いて、シリコンウエハ上に以下の条件、化合物No. 3を用いて酸化ハフニウムの薄膜を製造した。製造した薄膜については、X線回折を用いて酸化ハフニウムのピークの有無を確認した。また、膜厚については、製造した薄膜の一部を5%フッ酸水溶液で剥離して、段差を触針式段差計で測定した。

【0065】(条件)

原料温度: 120℃、キャリアガス流量: 200ml/分、酸素ガス流量: 50sccm、反応圧力: 1000Pa、反応時間: 5分、基板温度: 400℃

(結果)

膜厚: 110nm、X線回折: 酸化ハフニウム

【0066】【実施例4】

(チタン酸ジルコン酸鉛(PZT)の製造)

(1) 原料の調製

メチルシクロヘキサンを金属ナトリウム線で乾燥した後、窒素気流下で、前留分10質量%、釜残分10質量%カットし、蒸留精製を行った。この溶媒と各金属化合物を、アルゴン気流下で混合することにより、以下に示す①～④のCVD原料を調製した。

①鉛シングルソース

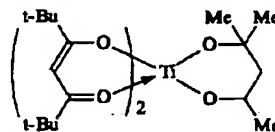
金属化合物: ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチルヘプタン-3, 5-ジオナト)鉛、溶媒: メチルシクロヘキサン、濃度: 0.15mol/リットル

②チタニウムシングルソース

金属化合物: 下記化合物、溶媒: メチルシクロヘキサン、濃度: 0.15mol/リットル

【0067】

【化11】



【0068】③ジルコニウムシングルソース

金属化合物: 化合物No. 11、溶媒: メチルシクロヘキサン、濃度: 0.15mol/リットル

④PZTカクテルソース

上記の鉛、チタニウム、ジルコニウムのシングルソースの容量比2:1:1混合物

【0069】(2) シングルソース法によるPZT薄膜の製造

図2に示すCVD装置を用いて、シリコンウエハ上に以下の条件、原料を用いてチタン酸ジルコン酸鉛の薄膜を製造した。製造した薄膜については、X線回折を用いてチタン酸ジルコン酸鉛のピーク有無を確認した。また、膜の組成については、製造した薄膜を5%フッ酸水溶液に浸して得たはく離液をICP元素分析装置で測定して得た。

【0070】(条件)

気化室温度: 200℃、原料流量: 鉛供給系: 0.11ml/分、チタニウム供給系: 0.05ml/分、ジルコニウム供給系: 0.05ml/分、酸素ガス流量: 470sccm、反応圧力: 3000Pa、反応時間: 15分、基板温度: 600℃

(結果)

X線回折: PZTのピーク有。組成比(モル): Pb/Ti/Zr=1.00/0.51/0.53

【0071】(3) カクテルソース法によるPZT薄膜の製造

図3に示すCVD装置を用いて、シリコンウエハ上に以

下の条件、原料を用いてチタン酸ジルコン酸鉛の薄膜を製造した。製造した薄膜については、X線回折を用いてチタン酸ジルコン酸鉛のピーク有無を確認した。また、膜の組成については、製造した薄膜を5%フッ酸水溶液に浸して得たはく離液をICP元素分析装置で測定して得た。

【0072】(条件)

気化室温度：200℃、原料流量：0.15ml/分、酸素ガス流量：400sccm、反応圧力：3000Pa、反応時間：15分、基板温度：600℃

(結果)

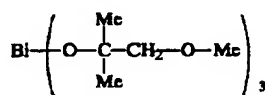
X線回折：PZTピーク有。組成比(モル)：Pb/Ti/Zr=1.00/0.53/0.53

【0073】[実施例5]

(シングルソース法によるチタン酸ビスマス薄膜の製造) 図4に示すCVD装置を用いて、化合物No. 1、下記のビスマス化合物を原料に用い、シリコンウエハ上に以下の条件で、チタン酸ビスマスの薄膜を製造した。製造した薄膜については、X線回折を用いてチタン酸ビスマスのピーク有無を確認した。また、膜の組成につい

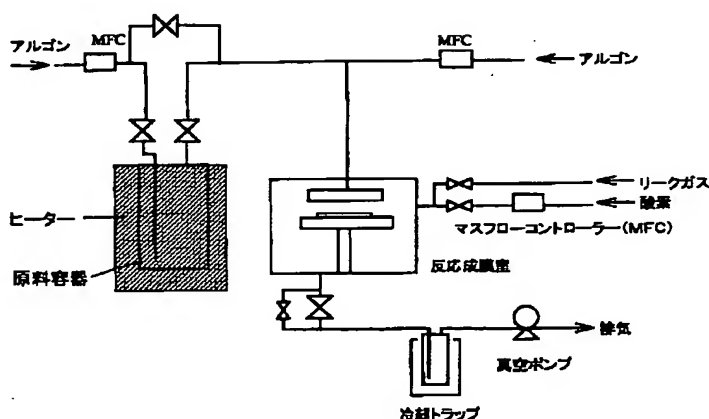
【0074】

【化12】



*

【図1】



*【0075】(条件)

原料温度：チタン：70℃、ビスマス：70℃、キャリアガス流量：チタン：90ml/分、ビスマス：110ml/分、酸素ガス流量：65sccm、反応圧力：670Pa、反応時間：10分、基板温度：300℃、成膜後のアニール処理：酸素アルゴン混合雰囲気下、490℃、30分

(結果)

X線回折：チタン酸ビスマスピーク有。組成比(モル)：Bi/Ti=1.32/1.00

【0076】

【発明の効果】本発明は、CVD法による薄膜の製造に適した4族元素であるチタニウム、ジルコニウム及びハフニウム原料及びこれを用いた薄膜の製造方法を提供できる。

【図面の簡単な説明】

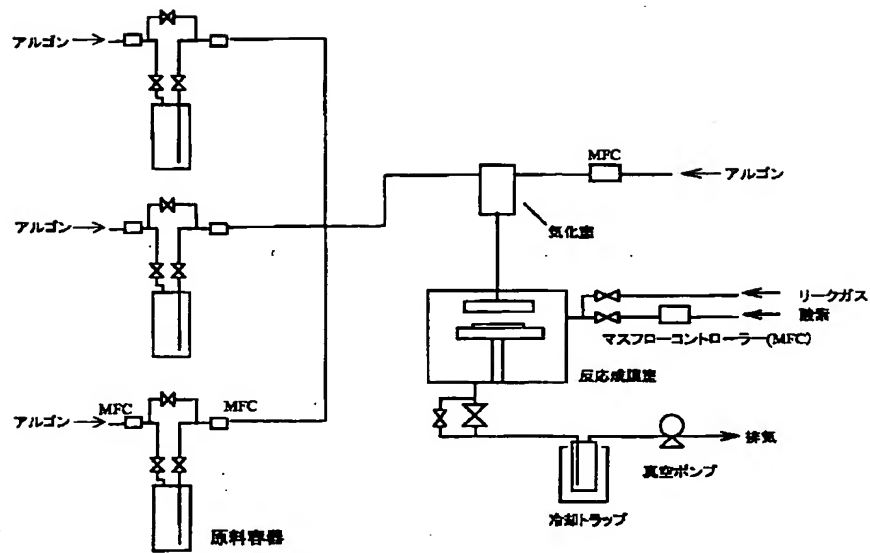
【図1】図1は、本発明の薄膜の製造に用いられるCVD装置の第1の例を示す概要図である。

【図2】図2は、本発明の薄膜の製造に用いられるCVD装置の第2の例を示す概要図である。

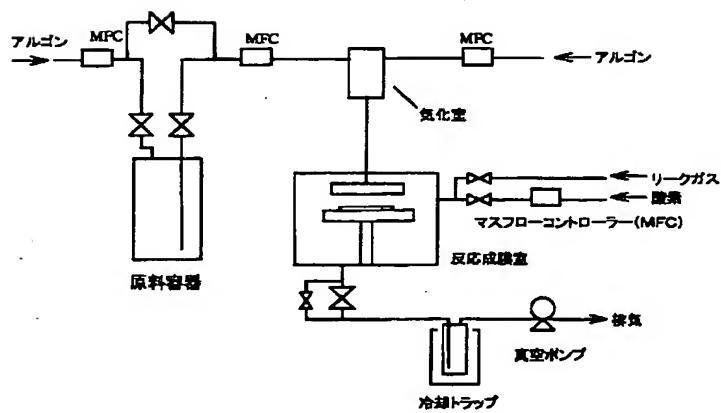
【図3】図3は、本発明の薄膜の製造に用いられるCVD装置の第3の例を示す概要図である。

【図4】図4は、本発明の薄膜の製造に用いられるCVD装置の第4の例を示す概要図である。

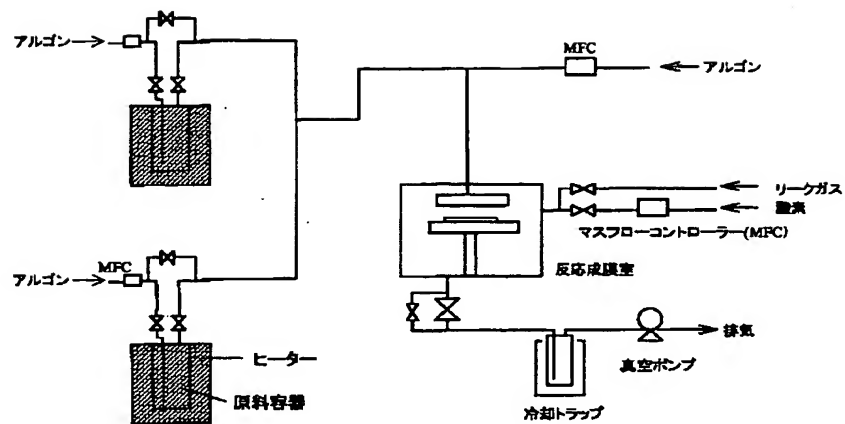
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4H006 AA03 AB78 AB91
4H049 VN05 VN06 VN07 VP01 VU24
VW02
4K030 AA11 AA14 BA01 BA22 BA42
BA46 FA10